

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-025599

(43)Date of publication of application : 01.02.1994

(51)Int.Cl.

C09D183/04  
C08K 3/24  
C08K 5/54  
C08L 83/04  
G02B 1/10

(21)Application number : 04-183707

(71)Applicant : ASAHI OPTICAL CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1992

(72)Inventor : SAKAI YASUHIRO

## (54) ANTIREFLECTION COMPOSITION APPLICABLE BY SPIN-COATING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antireflection composition capable of forming an antireflection film having excellent appearance, transparency, antireflection property, etc., by using a spin-coating process.

CONSTITUTION: This antireflection composition applicable by spin-coating is composed of (A) at least one kind of substance selected from organic silane compound, organic polysiloxane, fluorine-containing silicone compound, their hydrolyzed product and metal fluoride and (B) a solvent and has a total solid concentration of 1-7wt.%. The solvent preferably contains  $\geq 60$ wt.% of one or more kinds of lower alcohols or ethers based on the total solvent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 5 5 9 9

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 2 月 1 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09D183/04	PMT	8319-4J		
C08K 3/24	LRX	7242-4J		
5/54	LRU	7242-4J		
C08L 83/04	LRR	8319-4J		
G02B 1/10		A 7132-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 4 - 1 8 3 7 0 7

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 7 月 1 0 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 2 7

旭光学工業株式会社

東京都板橋区前野町 2 丁目 3 6 番 9 号

(72) 発明者 坂井 康弘

東京都板橋区前野町 2 丁目 3 6 番 9 号 旭

光学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三浦 邦夫

(54) 【発明の名称】 スピンコート可能な反射防止組成物

## (57) 【要約】

【目的】 スピンコート方式を用いて外観、透明性、反射防止性などに優れた反射防止膜を形成しうる反射防止組成物を提供すること。

【構成】 有機シラン化合物、有機ポリシロキサン、含フッ素シリコン化合物及びこれらの加水分解物並びに金属フッ化物のうちの少なくとも 1 種と溶媒からなり、総固形分濃度が 1 ~ 7 重量%であることを特徴とするスピンコート可能な反射防止組成物である。溶媒は、低級アルコール及びエーテルのうちの 1 種以上を全溶媒量の 6 0 重量%以上を含むものが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機シラン化合物、有機ポリシロキサン、含フッ素シリコン化合物及びこれらの加水分解物並びに金属フッ化物のうちの少なくとも 1 種と溶媒からなり、総固形分濃度が 1～7 重量%であることを特徴とするスピコート可能な反射防止組成物。

【請求項 2】 溶媒が、炭素原子数 1～4 個の低級アルコール及びエーテルのうちの 1 種以上を含み、これらの使用合計量が反射防止組成物中の全溶媒量の 60 重量%以上を占める請求項 1 記載のスピコート可能な反射防止組成物。

【請求項 3】 金属フッ化物が反射防止組成物の総固形分に対して 10 重量%以下の固形分濃度で含まれる請求項 1 記載のスピコート可能な反射防止組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スピコート可能な反射防止組成物に関する。

## 【0002】

【従来技術及びその問題点】眼鏡用プラスチックレンズは、軽量であり、割れ、かけが生じにくいという反面、傷が生じやすい、耐薬品性、耐熱性に劣る等の欠点があった。これらの欠点を克服するために、従来からディップコート方式、スピコート方式などによりプラスチックレンズの表面にハードコートを塗布することが提案されてきた。また、プラスチック基体を通して物を見る場合、反射光が強く、反射像が明瞭であることは煩わしく、ゴースト、フレアなどと呼ばれる反射像を生じて目に不快感を与える。

【0003】そこで、反射光を抑制し、反射像の形成を防止するために、従来より単層又は複層からなる反射防止膜を設けることが提案されている。しかしながら、これらのコート膜を塗布する場合、ディップ方式であると、その性格上リップpingと呼ばれるコート液の溜まりがレンズ表面に発生し、外観不良等の原因となった。一方、スピコート方式を適用すると、この方式特有の放射状の溝が生じるなどの外観不良が発生し、ハードコート層及び反射防止膜のクラック、失透などの原因となっていた。

## 【0004】

【発明の目的】本発明は、前記従来技術の欠点を解消し、スピコート方式を用いて外観、透明性、反射防止性などに優れた反射防止膜を形成しうる反射防止組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【発明の概要】本発明は、コーティング組成物の総固形分濃度を特定範囲に選定することによって上記目的を達成したものである。すなわち、本発明によるスピコート可能な反射防止組成物は、有機シラン化合物、有機ポリシロキサン、含フッ素シリコン化合物及びこれらの

加水分解物並びに金属フッ化物のうちの少なくとも 1 種と溶媒からなり、総固形分濃度が 1～7 重量%であることを特徴とする。

【0006】本発明の反射防止組成物に使用しうる有機シラン化合物は、様々なものであってよいが、例えば、一般式



〔式中  $R^1$  はアルキル基、アルケニル基、フェニル基又はハロゲンを示し、 $R^2$  はエポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、アミド基、メルカプト基、メタクリロイルオキシ基、シアノ基又は核置換芳香環を有する有機基を示し、 $X$  はハロゲン、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシルオキシ基などの加水分解可能な基を示し、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ 0～2 の数を示し、 $m+n \leq 3$  である〕で表わされるシラン化合物及びその加水分解物が挙げられる。これらのうち 1 種又は 2 種以上を混合して用いることもできる。

【0007】また、有機ポリシロキサンとしては、各種のものを使用することができ、例えば、1, 3-ジメトキシテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシテトラメチルジシロキサン、 $[C_2H_5O(C_4H_9)_2Si]$ 、 $O$ 、 $[CH_2=CH(CH_3)_2Si]$ 、 $O$  など及びこれらの加水分解物が挙げられる。これらのうち 1 種又は 2 種以上を混合して用いることもできる。

【0008】含フッ素シリコン化合物としては、様々なものを使用でき、例えば、 $(MeO)_2SiC_2H_5$ 、 $C_4F_9$ 、 $C_2H_5Si(OMe)_2$ 、 $(MeO)_2MeSiC_2H_5$ 、 $C_4F_9$ 、 $C_2H_5SiMe(OMe)_2$ 、 $CF_3(CF_3)_2C_2H_5$ 、 $Si(OMe)_2$ 、 $CF_3(CF_3)_2C_2H_5$ 、 $SiCl_3$ 〔上記式中、 $Me$  は  $CH_3$  を示す〕など及びこれらの加水分解物が挙げられる。これらのうち 1 種又は 2 種以上を混合して用いることもできる。

【0009】また、金属フッ化物としては、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどが挙げられる。

【0010】本発明の組成物においては、上記のような有機シラン化合物、有機ポリシロキサン、含フッ素シリコン化合物及びこれらの加水分解物並びに金属フッ化物のうちの少なくとも 1 種を含有し、組成物中の総固形分濃度が 1～7 重量%であることが必要である。この総固形分濃度が 1 重量%未満であると、所望する屈折率・耐摩耗性等の物性が得られず、また、7 重量%を超えると、反射防止性を有するための膜厚が得られず、失透・クラックの原因にもなり、コーティング組成物のゲル化が促進される。

【0011】本発明の反射防止組成物においては、総固形分濃度の上記の範囲内となれば、各成分の配合割合を、所望の屈折率、硬度、染色性など、所望の特性の調和を考慮してその都度適宜選定することができるが、金属フッ化物を含有する場合には金属フッ化物の固形分濃度が反射防止組成物の総固形分に対して 10 重量%以下

であることが好ましい。金属フッ化物の濃度が 10 重量 % を超えると、耐摩耗性、耐擦傷性に欠ける原因となる。

【0012】さらに、本発明の反射防止組成物は、上記のような成分を溶媒に分散して含有する。溶媒としては、アルコール類、ケトン類、セロソルブ類、エーテル類、エステル類、ホルムアミド類、水などが挙げられる。これらのうち、炭素原子数 1 ~ 4 個の低級アルコール及びエーテル類のうちの 1 種以上を用いるのが好ましく、その合計量が全溶媒量の 60 重量 % 以上を占めるのが好ましく、70 重量 % 以上であるのがより好ましい。低級アルコール及びエーテルの合計量が全溶媒量の 60 重量 % 未満であると、スピンコート特有の放射状の溝が形成されやすく、また、所望する物性が得られにくい。低級アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなどが挙げられ、エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、さらにはジオキサンなどが挙げられる。

【0013】一般に、スピンコートを行う場合には、従来、低級アルコールのように乾燥速度の速い溶媒を用いると、塗布液が十分に拡がらず、均一な塗布ができないと考えられていたため、高沸点溶媒が使用されてきた。しかしながら、本発明においては、溶媒の全部又は高割合が低級アルコールである場合に、良好な塗布結果が得られた。

【0014】また、本発明の反射防止組成物には、さらに硬化剤、例えば、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン等の有機アミン、グリシン等のアミノ酸、アルミニウムアセチルアセトネート、クロムアセチルアセトネート、チタニアアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート等の金属アセチルアセトネート、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫等の有機酸金属塩、塩化第二錫、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アンチモン等のルイス酸、過酸化水素等の過酸化化物などを添加することができる。これらの硬化剤のうち、特に、アルミニウムアセチルアセトネート及び過酸化水素が好ましい。

【0015】本発明による反射防止組成物は、必要に応じて、さらに界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、チキソトロピー剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性粒子などを含んでもよい。さらに、硬度などの性質を向上させるため、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などの有機高分子化合物を添加することもできる。

【0016】本発明による反射防止組成物は、プラスチックレンズあるいはガラスレンズの表面に施されるもの

であり、プラスチックレンズに塗布する場合には、通常は、レンズ表面にハードコート膜を形成した後に塗布するが、ハードコート膜を形成せずに塗布してもよい。プラスチックレンズとしては、例えばポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、含硫ウレタン樹脂などからなるレンズが挙げられる。

【0017】本発明の反射防止組成物は、スピンコート法によってレンズ表面に塗布することができる。スピンコートにおける回転速度は、レンズの寸法、形成すべき膜の厚さなどによって適宜決定することができる。

【0018】塗膜の乾燥及び硬化は、用いた成分などの条件によって適宜選定するが、プラスチックレンズの場合 40 ~ 150℃、ガラスレンズの場合 40 ~ 600℃で、10分 ~ 10時間の加熱による硬化が好ましい。

【0019】本発明の反射防止組成物を用いて、反射防止膜を形成する場合、膜厚は、溶媒の種類、固形分濃度、スピンコーターの回転速度などにより適宜調節することができ、通常、 $\lambda/4$  の光学膜厚で、十分な反射防止効果が得られる。

【0020】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれによって制限されるものではない。

【0021】実施例 1

(1) ハードコート膜の形成

$\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 60 重量部に 0.01 規定の塩酸 18 重量部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 75 重量部に 0.01 規定の塩酸 19 重量部、さらに  $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 15 重量部に 0.1 規定の塩酸 4 重量部及びエチルアルコール 1.5 重量部をそれぞれ混合して加水分解し、20℃で 16 時間攪拌する。

【0022】得られた混合液に界面活性剤として、ゾニール FSN (デュボン社製) 1.5 重量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 2 重量部、溶媒として 1, 4-ジオキサン 35 重量部、メタノール 35 重量部及びイソブチルアルコール 35 重量部、その他デナコール EX 146 (長瀬産業社製エポキシ樹脂) 5 重量部及びメタノール分散酸化アンチモンゾル (濃度: 30 重量%) 37.5 重量部を加え、混合してコーティング組成物を調製した。

【0023】屈折率 1.6 のウレタン樹脂レンズ基板に上記のコーティング組成物中に浸漬し、引き上げ速度 300 mm/分 で引き上げて 3  $\mu$ m の厚さにコーティング組成物を塗布し、125℃で 2.5 分硬化させ、均一な仮硬化状態のハードコート膜を形成した。この膜の屈折率は 1.56 であった。

## 【 0 0 2 4 】 ( 2 ) 反射防止膜の形成

式：  $(\text{Me O})_2\text{Si C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_2$

の含フッ素シリコン化合物 1 0 重量部、エタノール 1 5 重量部及び 0 . 0 5 重量% 酢酸 4 重量部を混合して加水分解を行った。別に、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2 0 重量部及び 0 . 0 1 N 塩酸 7 重量部を混合して加水分解を行った。

【 0 0 2 5 】 上記含フッ素シリコン化合物の加水分解物 1 7 重量部及び上記のシラン化合物の加水分解物 3 重量部を n-ブチルアルコール 2 0 0 重量部と混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトネート 1 重量部及びゾニール F S N 0 . 5 重量部を加え、反射防止組成物（総固形分濃度 4 . 2 重量%）を得た。

【 0 0 2 6 】 上記 ( 1 ) で調製したハードコート膜付きレンズに上記反射防止組成物 1 . 5 ml をとり、回転数 3 0 0 rpm で 1 5 秒間維持することにより均一にスピンコートし、その後回転数を 1 5 0 0 rpm に上げて 1 0 秒間維持し、コート後のレンズを 1 4 5 °C で 4 時間硬化させ、均一な反射防止膜付きハードコートレンズが得られた。

【 0 0 2 7 】 この反射防止膜の屈折率は、1 . 4 3 であり、得られたレンズの全光線透過率は 9 8 . 4 % であった。

## 【 0 0 2 8 】 実施例 2

式：  $(\text{Me O})_2\text{Si C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_2$

の含フッ素シリコン化合物を実施例 1 ( 2 ) に記載したようにして加水分解し、さらにテトラメトキシシラン 2 0 重量部、エタノール 1 0 重量部及び 0 . 0 1 規定塩酸 8 重量部を混合攪拌し、加水分解物を得た。得られた加水分解物をそれぞれ 3 重量部、4 重量部、さらにイソプロパノール 4 0 0 重量部及び 1 0 重量% メタノール分散フッ化マグネシウムゾル 4 6 重量部を混合し、その溶液にゾニール F S N 1 重量部及びアルミニウムアセチルアセトネート 1 重量部を混合攪拌して、固形分 2 重量% のコーティング組成物を得た。

【 0 0 2 9 】 得られたコーティング組成物 1 . 5 ml を実施例 1 ( 1 ) で調製した仮硬化状態のハードコート膜上にスピン速度 3 0 0 rpm で 1 5 秒間維持して均一に塗布し、その後 4 5 0 0 rpm で 1 5 秒間維持し、減速後、得られたレンズを 1 4 5 °C で 4 時間加熱硬化させ、均一な反射防止膜付きレンズを得た。この反射防止膜の屈折率は 1 . 3 7、得られた全光線透過率は 9 8 . 9 % であった。

## 【 0 0 3 0 】 実施例 3

式：  $(\text{Me O})_2\text{Si C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_2$

の含フッ素シリコン化合物 5 重量部にエタノール 2 5 重量部及び 0 . 0 5 規定酢酸 1 . 8 重量部を混合して得

た加水分解物 2 3 重量部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン 2 0 重量部に 0 . 0 1 規定塩酸 5 重量部を混合して得た加水分解物 5 重量部及びテトラメトキシシラン 2 0 重量部にエタノール 1 0 重量部及び 0 . 0 1 規定塩酸 8 重量部を混合して得た加水分解物 8 重量部をイソプロパノール 1 5 5 重量部と混合し、さらに 1 0 重量% メタノール分散フッ化マグネシウムゾル 9 重量部、ゾニール F S N 1 重量部及びアルミニウムアセチルアセトネート 1 重量部を混合攪拌して、固形分 6 . 3 重量% のコーティング組成物を得た。

【 0 0 3 1 】 得られたコーティング組成物 1 . 5 ml を実施例 1 ( 1 ) で調製した仮硬化状態のハードコート膜上にスピン速度 3 0 0 rpm で 1 5 秒間維持してコートした。得られたレンズをスピン速度 4 5 0 0 rpm で 1 5 秒間維持し、減速後、1 4 5 °C で 4 時間加熱硬化させ、均一な反射防止膜付きレンズを得た。この反射防止膜の屈折率は 1 . 3 5、得られた全光線透過率は 9 9 % であった。

## 【 0 0 3 2 】 比較例 1

式：  $(\text{Me O})_2\text{Si C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{11}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_2$

の含フッ素シリコン化合物 1 0 重量部にエタノール 1 5 重量部及び 0 . 0 5 規定酢酸 4 重量部を混合して得た加水分解物 1 7 重量部及び 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2 0 重量部に 0 . 0 1 規定塩酸 7 重量部を混合して得た加水分解物 1 0 重量部を第三ブチルアルコール 1 8 0 重量部に混合し、さらに 1 0 重量% メタノール分散フッ化マグネシウムゾル 8 0 重量部、ゾニール F S N 0 . 5 重量部及びアルミニウムアセチルアセトネートのメタノール溶解物 3 重量部を混合攪拌して、固形分 7 . 4 重量% のコーティング組成物を得た。

【 0 0 3 3 】 得られたコーティング組成物 1 . 5 ml を実施例 1 ( 1 ) で調製した仮硬化状態のハードコート膜上にスピン速度 3 0 0 rpm で 1 5 秒間維持してコートした。得られたレンズをスピン速度 4 5 0 0 rpm で 1 5 秒間維持し、減速したところ、レンズ表面に放射状に広がる溝が観察され、そのレンズを 1 4 5 °C で 4 時間加熱硬化させたところ、コート膜にクラックが発生し、コート膜の失透が起こった。

【 発明の効果 】 本発明の反射防止組成物は、スピンコート方式を適用しても、放射状の溝などの外観不良がなく、クラックや失透なども発生せず、外観、透明性、反射防止性などに優れた反射防止膜を形成することができる。本発明の反射防止組成物のうち、有機シラン化合物、有機ポリシロキサン、含フッ素シリコン化合物及びこれらの加水分解物を含有するものは、これらの化合物の分子が大きいと、分子の間隙を通して染料や含量がプラスチックレンズ表面に至り、該レンズを容易に染色しうるので、レンズに反射防止膜を形成した後に染色することができる。